



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 319 052**

⑫ Número de solicitud: 200702104

⑬ Int. Cl.:
B01J 23/755 (2006.01)
F23C 10/00 (2006.01)
C01B 3/02 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **27.07.2007**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2009**

Fecha de la concesión: **27.01.2010**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **15.02.2010**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
15.02.2010

⑲ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano nº 117
28006 Madrid, ES**

⑳ Inventor/es: **Adánez Elorza, Juan;
Diego Poza, Luis Francisco de;
García Labiano, Francisco;
Gayán Sanz, Pilar y
Abad Secades, Alberto**

㉑ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

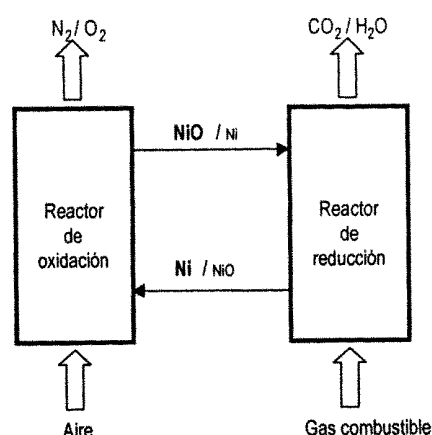
㉒ Título: **Transportador de oxígeno de NiO/Al₂O₃, procedimiento de obtención del mismo y sus aplicaciones.**

㉓ Resumen:

Transportador de oxígeno de NiO/Al₂O₃, procedimiento de obtención del mismo y sus aplicaciones.

La presente invención describe un transportador de oxígeno que obtenido por impregnación comprende un óxido de níquel sobre un soporte de gamma-alúmina comercial (Al₂O₃) modificada térmicamente, así como el procedimiento de obtención. Este transportador de oxígeno de la invención puede ser utilizado para la combustión indirecta de gas (metano, H₂, CO, H₂/CO) en lecho fluidizado para la producción de energía sin emisión de CO₂ ("Chemical Looping combustion", CLC), y para la producción de gas de síntesis (H₂+CO) o H₂ por oxidación parcial de metano con captura inherente de CO₂ en lecho fluidizado ("Chemical Looping Reforming", CLR).

Figura 1



ES 2 319 052 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Transportador de oxígeno de NiO/Al₂O₃, procedimiento de obtención del mismo y sus aplicaciones.

5 Sector de la técnica

Sector de la energía, con aplicación en la combustión de gas (metano o gas de síntesis) utilizando un proceso de combustión indirecta (con transportadores sólidos de oxígeno) para producir energía sin emisiones de CO₂ a la atmósfera.

10 Estado de la técnica

Los cambios climáticos que está sufriendo el planeta han provocado la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂, a la atmósfera. El elevado coste que supone actualmente la separación del CO₂ de los humos de combustión para su posterior almacenamiento ha generado en los últimos años la aparición de nuevos sistemas de combustión que producen corrientes concentradas de CO₂.

Para evitar los costes asociados a la separación de CO₂ se ha desarrollado una nueva tecnología como es la combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (CLC). En este proceso no hay penalización energética por la captura del CO₂ ya que la separación es inherente al propio proceso, con lo que se evita la etapa de separación del CO₂ de los humos de combustión. Este proceso de combustión está basado en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico.

Las partículas de óxidos metálicos que se utilizan para transportar el oxígeno en la combustión CLC, tienen que tener velocidades de oxidación y reducción aceptables, así como suficiente resistencia mecánica para limitar su rotura y atrición, ya que deben estar circulando de forma continua entre dos lechos fluidizados interconectados. En la literatura se han estudiado como posibles transportadores de oxígeno los óxidos metálicos de: Fe, Co, Ni, Cu, y Mn. Para aumentar la reactividad y durabilidad de los óxidos metálicos, así como para reducir la resistencia a la difusión interna del gas, las partículas se preparan mezclando el óxido con inertes como Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂ o MgO.

Las proporciones entre fase activa e inerte, métodos de preparación, condiciones y combustible utilizado para estudiar las propiedades del transportador, han dado lugar a un gran número de combinaciones y trabajos que pueden encontrarse en "Development of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion", Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L., Gayán, P., Abad, A., y Celaya, J., en Carbon dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations. Results from the CO₂ Capture Project. Capture and Separation of Carbon Dioxide from Combustion Sources. Ed: Thomas, D., Elsevier Science Vol 1, Chapter 34, 587-604 (2005) y "Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion", M. Johansson, T. Mattisson y A. Lyngfelt, en Thermal Science, 10 (3) (2006), 93-107.

Los transportadores de Ni/Al₂O₃ presentados en la literatura han sido preparados usando diferentes métodos: granulación por congelación, mezcla mecánica, vía solgel, disolución, precipitación o impregnación. Con estos métodos se obtienen transportadores con propiedades químicas adecuadas, sin embargo no tienen una resistencia mecánica suficiente para el proceso industrial y/o la cantidad de NiO libre para la reacción de reducción con el gas es bastante menor que la cantidad de NiO introducida en la etapa de preparación y/o el método de preparación requiere de muchas etapas intermedias y/o es difícil de extrapolar a escala industrial.

El transportador objeto de esta invención está basado en un óxido de níquel soportado sobre una Al₂O₃ con unas características específicas de porosidad y patrón de rayos X preparado por impregnación.

Existen antecedentes de estudios utilizando óxido de níquel y Al₂O₃ como transportador de oxígeno en la combustión indirecta de gas en diferentes trabajos y patentes. Así, en el Instituto de Tecnología de Tokio, Ishida y cols. (Masaru Ishida, Hongguang Jin, Toshihiro Okamoto (1996) Energy & Fuels 10; 958-963: "A fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion" y Masaru Ishida, Hongguang Jin, Toshihiro Okamoto (1998) Energy & Fuels 12, 223-229: "Kinetic behavior of solid particle in chemical-looping combustion: suppress in carbon deposition reduction") estudiaron el comportamiento de los óxidos de Ni trabajando en termobalanza. Para aumentar la reactividad y durabilidad de los óxidos prepararon partículas mezcladas con Al₂O₃ con un método de disolución. Encontraron que parte del níquel introducido como reactante, reaccionaba con el soporte en la preparación formando NiAl₂O₄ inerte. Además la velocidad de deposición de carbono en este transportador era muy alta.

Por otro lado, en la patente KR20050045399-A de Choi, S., Kim, S. Kim, Y. Lee J. Prk, C. Song, Y. Yang, H. (2005, KR549699-B1) se prepara un transportador de NiO/NiAl₂O₄ por el método de sol-gel modificado para obtener un transportador con alto contenido en NiO libre para la reacción de reducción. Este método de preparación requiere de muchas etapas, varias de ellas en estado acuoso y una alta temperatura de calcinación final (1300°C durante 6 horas).

Más tarde, Jin y cols. (Hongguang Jin, Toshihiro Okamoto, Masaru Ishida (1999) Ind. Eng. Chem. Res. 38, 126-132: "Development of a novel chemical-looping combustion: synthesis of a solid looping material of NiO/NiAl₂O₄" y Hongguang Jin, Masaru Ishida (2001). International Journal of Hydrogen Energy 26, 889-894: "Reactivity study on a novel hydrogen fueled chemical-looping combustion") sintetizaron un transportador de NiO/NiAl₂O₄ muy reactivo

y resistente a la deposición de carbono mediante un método de disolución. Sin embargo, para preparar el soporte de NiAl_2O_4 era necesario utilizar mayor cantidad de níquel respecto a la de un soporte que contenga solo alúmina.

Por otro lado, Mattisson y cols. ("Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen - Application for chemical-looping combustion". Tobias Mattisson, Anders Järnäs, Anders Lyngfelt. *Energy&Fuels* (2003), 17, 643-651) estudiaron en termobalanza la reactividad de transportadores de níquel sobre alúmina preparados por impregnación, y encontraron que igualmente se forma el inerte NiAl_2O_4 con parte del metal introducido inicialmente.

Cho y cols. prepararon los transportadores mediante un método de granulación por congelación y los estudiaron en lecho fluidizado ("Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion". Paul Cho, Tobias Mattisson, Anders Lyngfelt. *Fuel* (2004) 83, 1215-1225 y "Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion". Paul Cho, Tobias Mattisson, y Anders Lyngfelt. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006), 45, 968-977). El transportador así obtenido presentaba una elevada reactividad, sin embargo la formación del aluminato de níquel exige la adición de un exceso de níquel en la preparación para obtener suficiente níquel activo en el transportador. Además estudiaron la aglomeración en lecho fluidizado de estos mismos transportadores de níquel sobre alúmina y encontraron problemas de aglomeración dependiendo de la temperatura de calcinación empleada en la preparación. Los transportadores preparados utilizando una baja temperatura de calcinación no aglomeraban, sin embargo, su resistencia mecánica no era adecuada para el proceso. Por otro lado, Adánez y cols. ("Development of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion" Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L., Gayán, P., Abad, A., y Celaya, J. *Carbon dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations. Results from the CO₂ Capture Project. Capture and Separation of Carbon Dioxide from Combustion Sources*. Ed: Thomas, D., Elsevier Science, 2005. Vol 1, Chapter 34, 587-604) y Son y Kim recientemente ("Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops" Sung Real Son y Sang Done Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006), 45, 2689-2696) estudiaron los transportadores preparados por mezcla mecánica de mezclas níquel-alúmina en termobalanza y encontraron que su resistencia mecánica no era adecuada para el proceso de combustión indirecta.

Sin embargo, la utilización de un transportador de níquel soportado sobre una alúmina de características específicas de porosidad y patrón de difracción de rayos X tal como se presenta en la presente invención permite obtener un transportador idóneo para la combustión indirecta de gas con captura inherente de CO_2 .

Hay que destacar además que, ninguna de las fuentes bibliográficas y bases de patentes consultadas basan la utilización de un transportador de níquel sobre un soporte de alúmina con las características específicas tal como se presenta en la presente invención, lo cual permite obtener un transportador de alta reactividad, muy selectivo, que no aglomera, con una elevada resistencia mecánica y baja velocidad de atrición, bajo coste y fácil preparación y con un elevado grado de utilización del níquel introducido en la etapa de preparación y que puede ser utilizado a altas temperaturas.

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

Un aspecto de la presente invención lo constituye un transportador de oxígeno, en adelante transportador de oxígeno de la presente invención, que obtenido por impregnación comprende un óxido de níquel sobre un soporte de γ -alúmina comercial (Al_2O_3) modificada térmicamente.

Así, un aspecto preferente de la invención lo constituye un transportador de la invención constituido por un 20% de NiO y un 80% de γ -alúmina modificada y con el siguiente patrón característico de difracción de rayos X de la γ -alúmina.

ES 2 319 052 B1

	$d (10^{-10} \text{ m})$	I/I_0
	3,45795	69,7
5	2,5409	100
	2,37257	41,1
10	2,07801	97
	1,95557	2,2
	1,73467	38,7
15	1,59708	75,6
	1,54153	2,8
20	1,50799	8,1
	1,4019	29
	1,37134	41,4
25	1,33234	1,7
	1,2732	1,8
30	1,23536	10,7

Otro aspecto de la invención lo constituye el procedimiento de obtención del transportador de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende las siguientes etapas (ver ejemplo 1):

- obtención de un soporte de γ -alúmina (Al_2O_3) modificada mediante tratamiento térmico, preferentemente entre 1100-1200°C, más preferentemente a 1150°C
- preparación de la solución acuosa de níquel,
- impregnación seca en caliente del soporte obtenido en a) con la solución de b),
- calcinación del sólido obtenido de la mezcla de c) en aire en un horno entre 500-1000°C, preferentemente entre 800-950°C, preferentemente durante 1 hora, y
- el sólido resultante se somete a una repetición de las etapas c y d hasta obtener la proporción deseada de NiO final.

Otro aspecto de la invención es la utilización del transportador de oxígeno de la invención en un procedimiento de combustión indirecta de gas en lecho fluidizado (CLC) (metano, H_2 , CO, H_2/CO) para la producción de energía con captura inherente de CO_2 .

Finalmente, otro aspecto de la invención es la utilización del transportador de oxígeno de la invención en un procedimiento de producción de gas de síntesis (H_2+CO) o H_2 por oxidación parcial de metano con captura inherente de CO_2 en lecho fluidizado (CLR).

Descripción detallada

La presente invención se basa en que los inventores han observado que se puede obtener energía mediante un proceso de combustión indirecta de gas sin emisiones de CO_2 a la atmósfera utilizando un novedoso transportador de óxido de níquel con γ -alúmina ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) previamente modificada y que presenta unas excepcionales características como una alta reactividad y selectividad a la combustión completa del metano a CO_2 y H_2O , y una alta reactividad a la oxidación con aire, una alta resistencia mecánica, una baja tendencia a la deposición de carbono sobre el transportador, además, no aglomera y presenta una baja velocidad de atrición en lecho fluidizado (Figura 4) y, finalmente, destacar que puede ser obtenido de manera sencilla y a bajo coste con un elevado grado de utilización del níquel introducido en la etapa de preparación y que puede ser utilizado a altas temperaturas (ver transportador de oxígeno (1), Ejemplo 1 y 2) que lo hacen idóneo para el proceso industrial de combustión indirecta de gas en lecho fluidizado con captura inherente de CO_2 a alta temperatura.

ES 2 319 052 B1

El transportador de la invención se obtiene mediante un método sencillo de impregnación a partir de una disolución de nitrato de níquel en H_2O sobre un soporte específico de γ -alúmina comercial previamente modificada mediante tratamiento térmico y posterior calcinación a baja temperatura.

5 El soporte así obtenido presenta una alta porosidad y permite utilizar en la reacción con metano la mayor parte del níquel introducido en la etapa de preparación, ya que con este soporte la cantidad de aluminato de níquel formado, inerte a la reacción de combustión, es menor que la producida sobre el soporte sin modificar.

10 Tal y como se indica en la presente invención por "transportador de oxígeno de NiO/Al_2O_3 " se entiende un sólido formado por una mezcla determinada de NiO y alúmina preparado por impregnación con una disolución de níquel de un soporte de γ -alúmina modificada.

15 Por "alta reactividad" se entiende a una velocidad de reacción de reducción del NiO con el gas combustible (H_2 , CO , o CH_4) que produce conversiones de reducción del transportador casi completas en menos de 1 minuto a $950^\circ C$, o a una velocidad de la reacción de oxidación del Ni con aire que produce conversiones de oxidación del transportador casi completas en menos de medio minuto a $950^\circ C$.

20 Por "alta selectividad" se entiende a la mayor velocidad de la reacción de combustión del metano a CO_2 y H_2O frente a la velocidad de la reacción de oxidación parcial del metano a CO y H_2 .

Por "baja tendencia a la deposición de carbono" se entiende a la baja velocidad de la reacción de descomposición del metano a C y H_2 durante la reducción con el óxido de níquel.

25 Por "baja velocidad de atrición" se entiende a la baja velocidad de generación de partículas finas elutriadas del reactor durante la fluidización de las partículas del transportador.

30 Por lo tanto, un aspecto de la presente invención lo constituye un transportador de oxígeno, en adelante transportador de oxígeno de la presente invención, que obtenido por impregnación comprende un óxido de níquel sobre un soporte de γ -alúmina comercial (Al_2O_3) modificada térmicamente.

35 El transportador de la invención puede comprender distintas proporciones de óxido de níquel y de alúmina modificada, preferentemente entre un 10-25% de NiO y un 75-90% de γ -alúmina modificada, y más preferentemente con un 20% de NiO y un 80% de γ -alúmina modificada (ver Ejemplo 1). Las distintas proporciones de estos elementos se deben a los rangos mínimo (10% de NiO) y máximo (25% de NiO) necesarios para el buen funcionamiento del proceso a nivel industrial y pueden ser manejadas por un experto en la materia para obtener distintas alternativas del transportador de oxígeno de la invención.

40 Así, un aspecto preferente de la invención lo constituye un transportador de la invención constituido por un 20% de NiO y un 80% de γ -alúmina modificada y con el siguiente patrón característico de difracción de rayos X de la γ -alúmina.

	$d (10^{-10} \text{ m})$	I/I_0
45	3,45795	69,7
	2,5409	100
	2,37257	41,1
50	2,07801	97
	1,95557	2,2
	1,73467	38,7
55	1,59708	75,6
	1,54153	2,8
	1,50799	8,1
60	1,4019	29
	1,37134	41,4
	1,33234	1,7
65	1,2732	1,8
	1,23536	10,7

Otro aspecto de la invención lo constituye el procedimiento de obtención del transportador de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende las siguientes etapas (ver ejemplo 1):

- a) obtención de un soporte de γ -alúmina (Al_2O_3) modificada mediante tratamiento térmico, preferentemente entre 1100-1200°C, más preferentemente a 1150°C
- b) preparación de la solución acuosa de níquel,
- c) impregnación seca en caliente del soporte obtenido en a) con la solución de b),
- d) calcinación del sólido obtenido de la mezcla de c) en aire en un horno entre 500-1000°C, preferentemente entre 800-950°C, preferentemente durante 1 hora, y
- e) el sólido resultante se somete a una repetición de las etapas c y d hasta obtener la proporción deseada de NiO final.

Por tanto en una primera etapa a) la γ -alúmina se somete a tratamiento térmico preferentemente entre 1100-1200°C durante 2 horas en un horno con aire hasta obtener el soporte modificado con el patrón de difracción de rayos X adecuado. En este rango de temperaturas se puede obtener el patrón de rayos X y la porosidad deseada (por ejemplo, Tª mayores bajan mucho el valor final de la porosidad del soporte modificado).

Las formas de preparación de la solución acuosa de níquel y de impregnación del soporte (etapas b) y c)) no modifican las propiedades del transportador final y son ampliamente conocidas por un experto en la materia.

En la etapa b) se prepara una solución acuosa de níquel, más concretamente se recomienda utilizar un nitrato de Ni disuelto en agua que permita una molaridad alta, entre 1 y 7 M, preferentemente entre 4 y 6,5 M (ver ejemplo 1, 6,2 M a 60°C), con lo que se permite la disminución de las etapas de impregnación necesarias para conseguir un adecuado contenido en níquel del transportador.

Posteriormente, en la etapa c) el transportador se obtiene por impregnación seca en caliente mediante la adición de la solución acuosa de níquel a temperatura entre 20-100°C en una amasadora, preferentemente entre 50-70°C, al soporte entre 40-100°C, preferentemente a 60-80°C, y se homogeniza por mezcla mecánica durante 5 minutos a 100 r.p.m.

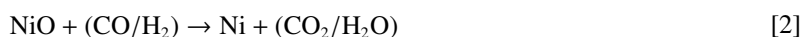
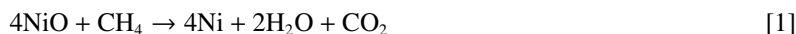
Posteriormente en la etapa d) se calcina el sólido obtenido tras la mezcla en un horno en aire durante una hora entre 500-1000°C, preferentemente entre 800-950°C.

En la etapa e) el sólido resultante se somete de nuevo a las etapas c y d y la mezcla sólida resultante se calcina a 950°C durante 1 hora en un horno con aire.

Otro aspecto de la invención es la utilización del transportador de oxígeno de la invención en un procedimiento de combustión indirecta de gas (CLC) en lecho fluidizado (metano, H_2 , CO, H_2/CO) para la producción de energía sin emisión de CO_2 .

El concepto de combustión con transporte de oxígeno (CLC) está basado en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico, ver Figura 1.

En el Reactor de Reducción el combustible en forma gaseosa (CH_4 , H_2 , CO, $\text{CO}+\text{H}_2$) es oxidado (quemado) por el óxido metálico, el cual se reduce a metal u otro óxido de menor valencia.



Si la conversión del combustible es completa, el gas de salida del Reactor de Reducción está formado por CO_2 y H_2O , de forma que se obtiene CO_2 casi puro cuando se condensa el agua. Esta corriente de CO_2 se comprime y se puede enviar para su almacenamiento en forma líquida. El transportador reducido se transfiere al Reactor de Oxidación en el que se oxida, obteniéndose de nuevo el óxido metálico inicial:



Los gases de salida de este reactor contienen únicamente N_2 y algo de O_2 sin reaccionar. Para que el sistema funcione no es necesaria la conversión completa del transportador en ninguno de los dos reactores. La combustión se lleva a cabo a temperaturas entre 800-1000°C y a presión atmosférica. El proceso de CLC, como se ha detallado, requiere que el combustible se encuentre en fase gaseosa.

La ventaja fundamental de la combustión con transportadores de oxígeno radica en que el CO_2 generado no se diluye con N_2 , obteniéndose prácticamente puro, y no siendo necesario ningún proceso posterior de separación.

El proceso de CLC, como se ha detallado, requiere que el combustible se encuentre en fase gaseosa. Por tanto, la aplicación de este proceso al carbón requeriría en primer lugar la gasificación del carbón para producir gas de síntesis ($CO+H_2$).

Finalmente, otro aspecto de la invención es la utilización del transportador de oxígeno de la invención en un procedimiento de producción de gas de síntesis (H_2+CO) o H_2 por oxidación parcial de metano con captura inherente de CO_2 en lecho fluidizado (CLR). Este proceso de oxidación con transportadores sólidos de oxígeno presenta importantes ventajas en la producción de hidrógeno combinada con la captura de CO_2 , ya que evita la mezcla de gases conteniendo carbono con el nitrógeno del aire, obteniéndose prácticamente puro, sin los costes ni la penalización energética de una unidad de separación de aire. La principal ventaja del proceso consiste en que el calor necesario para convertir el metano en hidrógeno se suministra por medio de una corriente de sólidos de transportador sin necesitar la producción de O_2 , sin mezclar el aire con gases que contienen carbono y sin usar parte del hidrógeno producido en el proceso.

Descripción de las figuras

Figura 1.- Esquema del proceso de combustión de gas indirecta con transportadores de oxígeno (CLC).

Figura 2.- Gráfica que representa la conversión del transportador alcanzada en función del tiempo para la reacción de reducción con metano y la de oxidación con aire obtenida en termobalanza a 950°C y con un 15% CH_4 , comparando el proceso con el transportador objeto de patente (1) y otro preparado partiendo de un soporte de γ -alúmina (2) con un determinado patrón de difracción de rayos X.

Figura 3.- Esquema del lecho fluidizado discontinuo para combustión de gas indirecta con transportadores de oxígeno (CLC).

Figura 4.- Gráfica que representa la selectividad a CO_2 y H_2O de la reacción de reducción con metano del transportador en función de la conversión de reducción obtenida en lecho fluidizado discontinuo a 950°C, 10 cm/s con un 25% CH_4 y 400 gr de transportador para el transportador objeto de patente (1) y otro preparado partiendo de un soporte de γ -alúmina (2) con un determinado patrón de difracción de rayos X.

Figura 5.- Gráfica que representa la velocidad de atrición del transportador objeto de patente (1) en porcentaje de masa elutriada por ciclo redox obtenida después de sucesivos ciclos reducción-oxidación en lecho fluidizado discontinuo a 950°C y 10 cm/s con un 25% CH_4 .

Ejemplo de realización del objeto de invención

El ejemplo que a continuación se describe, no debe entenderse sólo como una limitación del alcance de la invención. Por el contrario, la presente invención trata de cubrir todas las alternativas, variantes, modificaciones y equivalencias que puedan incluirse dentro del espíritu y el alcance del objeto de invención.

Ejemplo 1

Obtención del transportador de oxígeno de NiO 20% sobre alúmina

1.1.- Transportador de oxígeno 20% níquel sobre alúmina de la invención (1)

Se prepararon 1000 gr de un transportador (1) de 20% de NiO sobre alúmina, mediante dos etapas de impregnación seca en caliente según el procedimiento de la invención:

- Obtención de la γ -alúmina modificada mediante tratamiento térmico,
- Preparación de la solución acuosa de níquel,
- Impregnación del soporte obtenido en a) con la solución de b), y
- Calcinación de la mezcla.

ES 2 319 052 B1

Y más concretamente, para la etapa a) se tomaron 800 gr de γ -alúmina comercial (Puralox Nwa-155, Sasol Germany GmbH, con un tamaño de partícula = 100-500 micras, densidad = 1,3 g/cm³ y volumen de poros de 0,42 ml/gr), y se sometieron a 1150°C durante 2 horas en un horno con aire. La alúmina así obtenida presentaba una densidad de 1,8 gr/cm³ y un valor de volumen de poros de 0,27 ml/gr, con un patrón de difracción de rayos X tal como:

TABLA 1

Patrón de difracción de rayos X de la alumina del transportador (1)

	$d(10^{-10} \text{ m})$	I/I_0
	3,45795	69,7
	2,5409	100
	2,37257	41,1
	2,07801	97
	1,95557	2,2
	1,73467	38,7
	1,59708	75,6
	1,54153	2,8
	1,50799	8,1
	1,4019	29
	1,37134	41,4
	1,33234	1,7
	1,2732	1,8
	1,23536	10,7

En una etapa posterior b) se preparó la solución acuosa de níquel por fusión a 60°C de 390 gr de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99,5% Panreac) resultando una molaridad de 6,2 M. Se parte de una solución acuosa de níquel, más concretamente es un nitrato de Ni disuelto en agua que permite una molaridad alta (7 M a 80°C), que permite la disminución de las etapas de impregnación necesarias para conseguir un adecuado contenido en níquel del transportador.

Posteriormente, etapa c) se adicionó toda la solución acuosa de níquel de 6,2 M, a temperatura entre 60-70°C en una amasadora comercial de 4 litros de capacidad (WEPA PV100) al soporte a 80°C, y se homogenizó por mezcla mecánica durante 5 minutos a 100 r.p.m.

Seguidamente en la etapa d) se calcinó el sólido obtenido tras la mezcla en un horno a 550°C durante una hora en aire.

Se repitió la etapa b y el sólido resultante se sometió a una repetición de la etapa c, y finalmente, la mezcla sólida de la amasadora de llevó a calcinar a 950°C durante 1 hora en un horno de aire, obteniéndose así un sólido resultante que tiene una densidad de 2,4 gr/cm³, una porosidad del 40% y una resistencia mecánica de 5 N, que es el transportador objeto de la invención.

Se preparó un segundo transportador de oxígeno (2) según la literatura ("Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen - Application for chemical-looping combustion". Tobias Mattisson, Anders Järnäs, Anders Lyngfelt. Energy&Fuels (2003), 17, 643-651)). Este transportador se preparó para realizar una comparación de las principales propiedades del transportador objeto de la invención (1) respecto a las de un transportador de NiO sobre alúmina de la literatura (2).

Se preparó 1000 gr de un transportador de oxígeno (2) según procedimiento descrito en el ejemplo 1.1., pero en el que la etapa a) no se llevó a cabo, utilizando por tanto como soporte la γ -alúmina comercial sin modificar. Los pasos b y c se realizaron dos veces y se usó también la misma solución impregnadora y se obtuvo una similar concentración de

ES 2 319 052 B1

NiO en el transportador (20%). De esta forma se obtiene así un sólido resultante que tiene una densidad de 1,7 gr/cm³, una porosidad del 50% y una resistencia mecánica de 2,6 N y con el siguiente patrón de rayos X de la alumina (Tabla 2).

TABLA 2

Patrón de difracción de rayos X de la alumina del transportador (2)

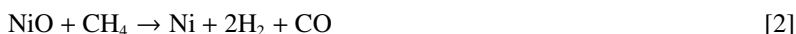
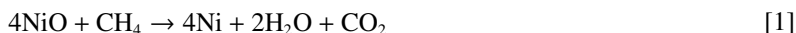
	$d(10^{-10} \text{ m})$	I/I_0
	2,69286	14,6
	2,41121	43,4
	2,28139	38,1
	1,98084	79,5
	1,93677	48,3
	1,53996	11,3
	1,39347	100

Ejemplo 2

Ensayo de combustión indirecta de gas con el transportador de la invención para la producción de energía sin emisión de CO₂

Este ejemplo refleja la ventaja de utilizar un soporte con las características señaladas en la memoria de la invención y se utilizaron los transportadores de oxígeno preparados en el ejemplo anterior.

En el proceso de CLC con metano las principales reacciones en el reactor de reducción entre el gas y el transportador, además de la descomposición del CH₄ a C y H₂, son:



Si la oxidación del gas metano es completa, el gas de salida del Reactor de Reducción está formado únicamente por CO₂ y H₂O, de forma que se obtiene CO₂ casi puro cuando se condensa el agua. Esta corriente de CO₂ se comprime y se puede enviar para su almacenamiento en forma líquida. El transportador reducido se transfiere al Reactor de Oxidación en el que se oxida, obteniéndose de nuevo el óxido metálico inicial:



Los gases de salida de este reactor contienen únicamente N₂ y algo de O₂ sin reaccionar. La combustión se lleva a cabo a temperaturas entre 800-1000°C y a presión atmosférica.

La ventaja fundamental de la combustión con transportadores de oxígeno radica en que el CO₂ generado no se diluye con N₂, obteniéndose prácticamente puro, y no siendo necesario ningún proceso posterior de separación.

En primer lugar se compararon las velocidades de reducción y oxidación de estos transportadores (1) y (2) utilizando una termobalanza. Las características de estos ensayos son ampliamente conocidas por un experto en la materia. En la Figura 2 se muestra la velocidad de reacción de reducción del metano con dichos transportadores (análisis termogravimétrico, TGA a 950°C y con un 15% de CH₄). Se observa una mayor reactividad del transportador (1) fabricado según el procedimiento de la invención, ya que alcanza la conversión completa en tiempos menores de 1 minuto, más concretamente se alcanza una conversión mayor del 90% en 20 sg para la reducción con metano y la oxidación con aire (Figura 2).

Además, para estudiar el comportamiento de los transportadores sólidos de oxígeno respecto a la distribución de productos, resistencia química a los ciclos, atrición y aglomeración, estos dos transportadores se estudiaron en lecho fluidizado discontinuo (LFB) en sucesivos ciclos (100 ciclos) de reducción-oxidación a 950°C, a 10 cm/s y 25% de CH₄.

La Figura 3 muestra un esquema de la instalación utilizada con los transportadores. La instalación consta de un sistema de alimentación de gas formado por las líneas de suministro de reactivos, los medidores- controladores de flujo de gases y una válvula automática de tres vías para impedir la alimentación simultánea de combustible y aire. El lecho fluidizado se encuentra en un reactor cilíndrico de paredes de Kanthal, cuyas medidas son 5.4 cm. de diámetro interno, 50 cm. de altura y 30 cm de zona de precalentamiento de los gases inyectados. La base del lecho es una placa con 13 campanas distribuidoras para fluidizar el sólido. La temperatura del lecho se mide con un termopar de tipo K. El reactor está rodeado de un horno eléctrico con control de temperatura. La pérdida de carga en el lecho se mide con un manómetro de agua y permite determinar si el lecho fluidiza correctamente o no. En la línea de salida de los gases se encuentran dos filtros calefactados, que se utilizan de forma alternante, con manta cerámica y lana de vidrio para recoger los sólidos elutriados. La masa de finos recogida se mide mediante diferencia de pesada. Para el análisis de los gases de reacción se utilizan analizadores en continuo de CH_4 , CO_2 , H_2O , CO , H_2 y O_2 . Los experimentos se realizaron con cargas de 400 gramos de transportador de oxígeno con un tamaño de partículas de +0.1-0.32 mm y una velocidad superficial del gas alimentado de 0.1 m/s. La temperatura de reacción se mantuvo en 950°C. El gas alimentado durante la reducción era una mezcla 25% CH_4 /75% N_2 . Los períodos de reducción variaban entre 120 y 300s, y los de oxidación entre 600 y 1800s. Con el fin de impedir la mezcla de CH_4 y O_2 en el reactor, éste se purgaba con una corriente de N_2 durante 2 minutos entre los períodos de oxidación y reducción. Se realizaron 100 ciclos de reducción-oxidación. El registro de las concentraciones de los gases a la salida del reactor, medidas en continuo, describía la distribución de gases y, a partir de balances de materia, se calcula la conversión del sólido.

La Figura 4 muestra las selectividades a CO_2 de un ciclo típico de la reacción de reducción en función de la conversión alcanzada por el transportador. Para el transportador (1), la reacción del transportador con el metano produce CO_2 y H_2O , sin que aparezca concentración apreciable de CO e H_2 , es decir, la selectividad a CO_2 es casi completa hasta alcanzar un 30% de conversión. Para el transportador (2) la aparición de CO e H_2 como productos de la reacción junto con CO_2 y H_2O es casi simultánea, por lo que la selectividad a CO_2 de este transportador (2) es baja desde el inicio de la reacción de reducción. Además, se encontró que la deposición de carbono sobre el transportador (1) era prácticamente inexistente para tiempos de reducción menores de 200 sg que se corresponden a conversiones del transportador (1) menores del 50%.

La Figura 5 muestra la velocidad de atrición del transportador (1) de la invención después de sucesivos ciclos reducción-oxidación en la combustión indirecta en lecho fluidizado discontinuo. En los primeros ciclos la pérdida de masa por ciclo es alta debido a las partículas finas que pueden quedar adheridas a las partículas de transportador durante el proceso de preparación. Sin embargo, después de 40 ciclos el valor de la atrición se estabiliza en un valor bajo (0,01 %/ciclo), del que se puede concluir que la vida media de estas partículas de transportador es alta.

Además, durante la operación con el transportador (1) no se observaron problemas de aglomeración en el lecho fluidizado discontinuo de ningún tipo.

REIVINDICACIONES

1. Transportador de oxígeno para la combustión indirecta de gas con captura de CO₂ preparado por impregnación y **caracterizado** porque comprende un óxido de níquel sobre un soporte de γ -alúmina modificada térmicamente.

2. Transportador según reivindicación 1 **caracterizado** porque contiene un 20% de NiO y un 80% de γ -alúmina modificada y porque presenta el siguiente patrón característico de difracción de rayos X de la γ -alúmina modificada.

	$d (10^{-10} \text{ m})$	I/I_0
	3,45795	69,7
	2,5409	100
	2,37257	41,1
	2,07801	97
	1,95557	2,2
	1,73467	38,7
	1,59708	75,6
	1,54153	2,8
	1,50799	8,1
	1,4019	29
	1,37134	41,4
	1,33234	1,7
	1,2732	1,8
	1,23536	10,7

3. Procedimiento de obtención del transportador de la reivindicación 1 **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas (ver ejemplo 1):

- obtención de un soporte de γ -alúmina (Al₂O₃) modificada mediante tratamiento térmico, preferentemente a 1100-1200°C, más preferentemente a 1150°C
- preparación de la solución acuosa de níquel,
- impregnación seca en caliente del soporte obtenido en a) con la solución de b),
- calcínación del sólido obtenido de la mezcla de c) en aire en un horno entre 500-1000°C, preferentemente entre 800-950°C, preferentemente durante 1 hora, y
- el sólido resultante se somete a una repetición de las etapas c y d y finalmente, la mezcla sólida se calcina a 950°C 1 hora.

4. Utilización del transportador según la reivindicación 1 y 2 en un procedimiento de combustión indirecta de gas en lecho fluidizado (metano, H₂, CO, H₂/CO) para producción de energía con captura inherente de CO₂.

5. Utilización del transportador según la reivindicación 1 y 2 en un procedimiento de reformado de metano para producción de hidrógeno o gas de síntesis en lecho fluidizado con captura inherente de CO₂.

Figura 1

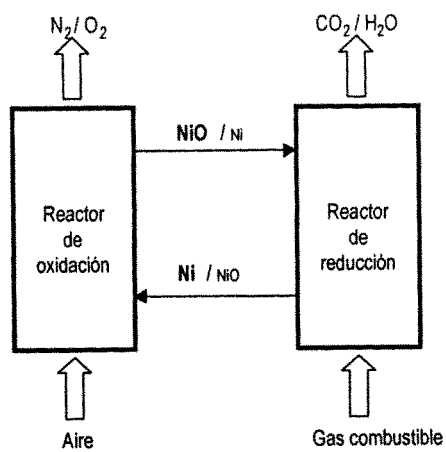


Figura 2

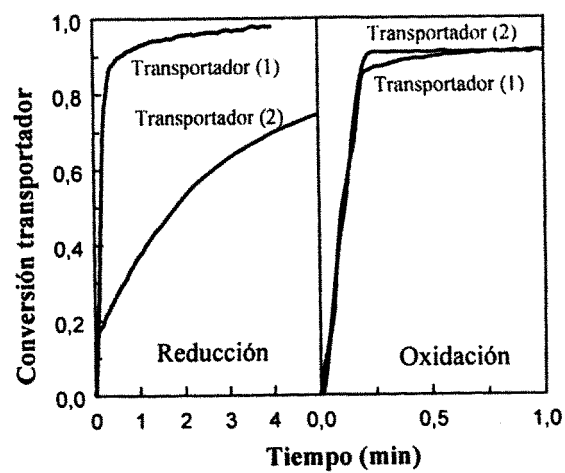


Figura 3

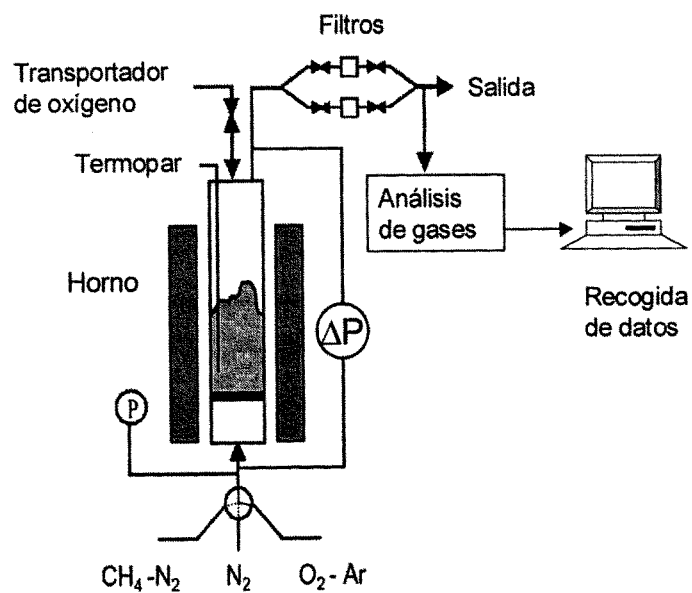


Figura 4

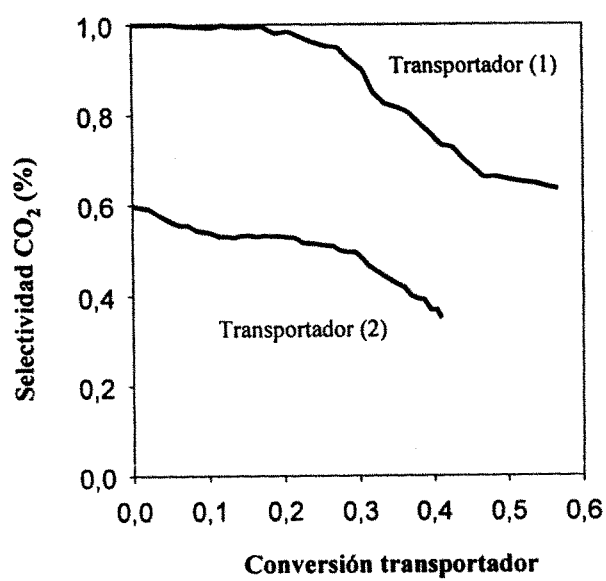
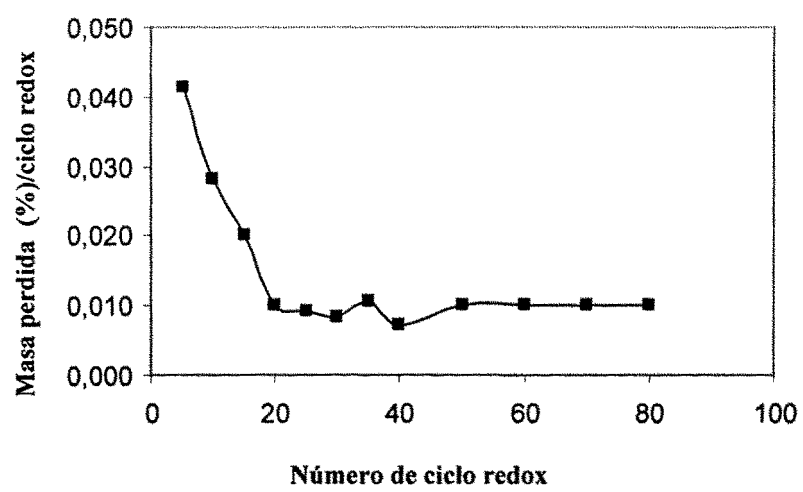


Figura 5





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 319 052

⑫ Nº de solicitud: 200702104

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 27.07.2007

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ABAD, A. et al. "Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe- and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion" Chemical Engineering Science. 14.09.2006 Vol. 62 Páginas 533-549; apartados 1-2.	1-5
A	MATISSON T. et al. "The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion" Fuel. 09.09.2005 Vol. 85 Páginas 736-747; apartado 3.1	1-5
A	READMAN J.E. et al. "Chemical Looping Combustion Using NiO/NiAl ₂ O ₄ : Mechanisms and Kinetics of Reduction-Oxidation (Red-OX) Reactions from In Situ Powder X-ray Diffraction and Thermogravimetry Experiments" Energy & Fuel 20.05.2006 Vol. 2 Páginas 1382-1387; apartados Introduction, Experimental.	1-5
A	VILLA, R. et al. "Ni based mixed oxide materials for CH ₄ oxidation under redox cycle conditions" Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical 15.09.2003 Vol. 204-205 Páginas 637-646; apartados 1-3.	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

06.04.2009

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 23/755 (2006.01)

F23C 10/00 (2006.01)

C01B 3/02 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, F23C , C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, ISI-WEB, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.04.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-5	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-5	SÍ
	Reivindicaciones		NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Chemical Engineering Science. Vol.62 Páginas 533-549	14.09.2006
D02	Fuel. Vol. 85 Páginas 736-747	09.09.2005
D03	Energy & Fuel. Vol.20 Páginas 1382-1387	20.05.2006
D04	Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol.204-205 Páginas 637-646	15.09.2003

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un transportador de oxígeno que se obtiene por impregnación de un óxido de níquel sobre un soporte de gamma-alúmina comercial modificada térmicamente para conseguir en el transportador resultante una porosidad específica y un patrón de difracción de rayos X característico. Así mismo, es objeto de la presente invención el uso de dicho transportador en procesos de combustión indirecta de gas (CLC) para producción de energía y en procesos de reformado de metano para la producción de hidrógeno o gas de síntesis.

En el documento D01 se realiza un estudio sobre los distintos factores que intervienen en los sistemas de combustión indirecta de gas, centrándose en el tipo de transportadores de oxígeno (CuO , Fe_2O_3 y NiO) y las distintas variables de diseño del sistema (apartado 1). En concreto, se estudia un transportador $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenido a partir del método de granulación por congelación (apartado 2, Tabla 2). El documento D02 describe el uso del óxido de níquel como transportador de oxígeno en procesos de combustión indirecta de gas. En particular, se investiga la reactividad de partículas de NiO que han sido granuladas por congelación con NiAlO_4 , Mg AlO_4 , TiO_2 y ZrO_2 y sinterizadas a distintas temperaturas (apartado 3.1).

En el documento D03 se estudia los mecanismos y cinéticas de reacciones de reducción-oxidación entro de una combustión indirecta de gas usando $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ como transportador sólido de oxígeno. Dicho transportador se obtiene a partir de la mezcla de dos disoluciones en propanol/agua de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y su calentamiento a 230°C en agitación continua. Seguidamente, la mezcla resultante se transfiere a un horno y se calienta a 150°C durante dos días. Por último se calcina en aire a 1200°C (Experimental). El documento D04 se centra en el estudio de la preparación caracterización y propiedades redox de óxidos mixtos de Ni-Al-O y Ni-Mg-Al-O para la combustión indirecta de metano. En concreto, el sistema Ni-AL-O se prepara por coprecipitación en medio acuoso variando la relación Ni/Al entre 0.5-2.25 (apartado 2.1).

El objeto de las reivindicaciones 1-5 difiere principalmente de los documentos citados en que ninguno de los mismos muestra un transportador de oxígeno basado en un óxido de níquel soportado sobre una alúmina cuyas propiedades de porosidad y su patrón de difracción de rayos X son el resultado de un tratamiento térmico sobre una gamma-alumina comercial para favorecer su reactividad, selectividad, su resistencia mecánica, etc. Además, no se considera obvia la obtención de dicho transportador a partir de los documentos citados. En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-5 es nuevo, implica actividad inventiva y tiene aplicación industrial (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)